

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—215477

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 09 K 3/10

C 08 L 9/02

27/06

F 16 J 15/10

識別記号

庁内整理番号

7419—4H

6681—4J

6681—4J

7111—3J

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月14日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 塩化ビニル系樹脂製パッキン

⑯ 発明者 藤原一彦

豊中市新千里南町2丁目20—16

⑰ 特 願 昭57—96970

⑰ 出 願 人 住友ベークライト株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)6月8日

東京都千代田区内幸町1丁目2

⑲ 発明者 東口武市

番2号

天理市中町315番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂製パッキン

## 2. 特許請求の範囲

テトラヒドロフランに不溶なポリ塩化ビニルゲル分5～90重量部及び残部がテトラヒドロフラン可溶分からなる塩化ビニル系樹脂100重量部とメチルエチルケトンに不溶なニトリルゴムゲル分20～95重量部及び残部がメチルエチルケトン可溶分からなるニトリルゴム10～400重量部と可塑剤が25～300重量部を主成分とする塩化ビニル系樹脂製パッキン。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐クリープ性、高温時の形状保持性、永久伸び、反発弾性等の良好な塩化ビニル系樹脂製パッキンに関するものである。

一般にパッキン類には主にゴムが使用される。その理由としてゴムの特性である耐熱変形性と低クリープ性を有している為である。しかしながらゴムを使用したパッキンは加硫工程を必要とする

ため作業工数が多くなるうえ、バリとり等の作業も必要であり、材料のリサイクルもきかない欠点があった。

一般に塩化ビニル樹脂に可塑剤を添加することにより、軟かくゴムのような触感を有する組成物、いわゆる軟質塩化ビニル樹脂組成物が得られる。しかしながら、一般の軟質塩化ビニル樹脂は耐クリープ特性が悪く、応力を加えた後の復元力がゴムに比較して小さく、パッキン等の小さい圧縮永久歪が要求される用途への使用が制限されていた。

塩化ビニル系樹脂組成物において、上記の耐クリープ性、高温時の形状保持性、永久伸び、反発弾性等の改良については、特開昭54—80354号における樹脂組成物、すなわちテトラヒドロフランに不溶なポリ塩化ビニルゲル分5～90重量部及び残部がテトラヒドロフランに可溶分からなる塩化ビニル系樹脂100重量部と可塑剤25～200重量部からなる組成物によって、一般の塩化ビニル樹脂組成物に比して、良好な耐クリープ性および高温時の形状保持性が得られることがわ

かった。しかし耐クリープ性の目安である圧縮永久歪（JIS・K-6301、70℃×22hr、25%圧縮、以下この条件）が約45～50%程度と一般の軟質塩化ビニル樹脂組成物の約55～80%に比較して良好なものの、一般の加硫系ゴムの20～40%に比較すると、耐クリープ性が悪いものであった。

このような状況下に鑑み、本発明者等は鋭意検討を行なった結果、特開昭54-80354号における樹脂組成物を主成分に、メチルエチルケトン（以下MEKと略す）に不溶なゲル分を持つニトリルゴム（以下NBRと略す）を適量混合することにより、耐クリープ性、高温時の形状保持性、永久伸び、反発弾性等が一般のゴムなみに良好な塩化ビニル系樹脂製パッキンを完成するに至ったのである。

本発明の目的は耐クリープ性、高温時の形状保持性、永久伸び、反発弾性等の良好な、より具体的には圧縮永久歪が、25～40%の成形体を与える塩化ビニル系樹脂製パッキンを提供するもの

3-

本発明の特徴は、テトラヒドロフランに不溶なポリ塩化ビニルゲル分5～90重量%及び残部がテトラヒドロフラン可溶分からなる塩化ビニル系樹脂100重量部とMEKに不溶なNBRゲル分20～95重量%及び残部がMEK可溶分からなるNBR10～400重量部と可塑剤25～300重量部を主成分とする塩化ビニル系樹脂組成物であり、一般のゴムのように加硫あるいは架橋させることなく、耐クリープ性、すなわち圧縮永久歪が約25～40%とほぼゴムと同じ値を得ることが出来るようになった。

すなわち、加硫あるいは架橋させることなく、熱可塑性樹脂組成物として圧縮永久歪が約25～40%とほぼゴムと同じ値をとることが出来るのは画期的なことである。

上記のすばらしい特性にもかかわらず、熱可塑性樹脂組成物であるので加硫ゴムと異なり、成形時のリサイクルが可能であり、熱可塑性樹脂に使用可能な、射出成形機、押出成形機、ブロー成形機、カレンダー成形機、プレス成形機を使用する

5

である。ここでパッキンというのは自動車用、家電用、建築用、食品用等に使われ、衝撃吸収やシールド等の目的で使用される部品のことである。

すなわち本発明は、テトラヒドロフランに不溶なポリ塩化ビニルゲル分5～90重量%及び残部がテトラヒドロフラン可溶分からなる塩化ビニル系樹脂100重量部とMEKに不溶なNBRゲル分20～95重量%及び残部がMEK可溶分からなるNBR10～400重量部と可塑剤が25～300重量部を主成分とする塩化ビニル系樹脂製パッキンである。

本明細書に於いて用いられている“テトラヒドロフランに不溶なゲル分”とは、ソックスレー抽出器を用いて熱テトラヒドロフランで22時間抽出し、350メッシュフィルターにて分離される抽出残渣を意味する。

また“MEKに不溶なゲル分”とは、25℃の温度においてMEKで16時間抽出し、100メッシュフィルターにて分離される抽出残渣を意味する。

-4-

ことが出来る。

圧縮永久歪を小さくする為には、本発明で示したような、テトラヒドロフランに不溶なポリ塩化ビニルゲル分5～90重量%及び残部にテトラヒドロフラン可溶分からなる塩化ビニル系樹脂100重量部とMEKに不溶なNBRゲル分20～95重量%及び残部がMEK可溶分からなるNBR10～400重量部と可塑剤25～300重量部の少なくとも三成分からなることを特徴とするもので、このうちの1つが満足しなくても、圧縮永久歪を、約25～40%と小さくすることは出来なかった。

本発明の範囲外のポリ塩化ビニル樹脂、すなわちテトラヒドロフランに不溶なゲル分5重量%未満のものあるいは、ゲル分を含まない一般のポリ塩化ビニル樹脂を使用した場合には、圧縮永久歪を40%以下にするのは困難であった。

次にNBRについては、MEKに不溶なゲル分が20重量%未満のNBRを使用した場合には、圧縮永久歪を小さくすることは全く出来な

-6-

かった。圧縮永久歪を小さくする為には、特許請求の範囲のように、MEKに不溶なゲル分が20重量%以上95重量%以下のNBRについて効果があったが、特に良好な範囲は、MEKに不溶なゲル分が40重量%以上90重量%以下のNBRを使用した場合であった。

NBRの添加部数については、10重量部未満では全く効果がなく、400重量部をこえると、ポリ塩化ビニル系樹脂製パッキンとしての特性が失われ、成形性、老化性等に問題が発生し望ましくなかった。特に望ましい範囲は、50重量部以上、200重量部以下の範囲で良好な圧縮永久歪、および加工性を示した。またNBR中のアクリルニトリルの添加量、粘度については大きな差はなかった。

可塑剤については、25重量部未満になると圧縮永久歪が大きくなり300重量部をこえると、生産性、加工性が不良となった。特に望ましい範囲としては40重量部以上、200重量部以下が圧縮永久歪、加工性が良好であった。

7-

ビニルエーテル、スチレンおよびその誘導体等が挙げられる。

本発明に使用される塩化ビニル系樹脂組成物はそのままでも利用出来るが、必要に応じて他の熱可塑性樹脂、ゴム、熱安定剤、充填剤、顔料及び加工助剤等を配合して利用される。

他の熱可塑性樹脂としては、一般の塩化ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ABS樹脂、AS樹脂、ウレタン、アクリル系樹脂等があげられ、ゴムとしては、NBR(特許請求の範囲以外の)、CR等が用いられる。

熱安定剤としては、三塩基性硫酸鉛等の鉛系熱安定剤、ジブチル鉛マレート等の鉛系安定剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の金属石鹸等を挙げることができ、その添加量は一般に20重量部以下量用いられ、必要に応じて使用できる。

充填剤としては、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク、アスベスト、水酸

このような可塑剤の例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等の芳香族多塩基酸のアルキルエステル、ジオクチルアジベート、ジオクチルアセレート、ジオクチルセバケート等の脂肪族多塩基酸のアルキルエステル、トリクレジルフォスフェート等のリン酸のアルキルエステル等が挙げられるが、どの可塑剤についても、圧縮永久歪、加工性についてほとんど差がなかった。

本発明に使用されるポリ塩化ビニル系樹脂については、特開昭54-80354号で使用したポリ塩化ビニル系樹脂を使用するので詳細は省略するが、テトラヒドロフランに不溶なゲル分5~90重量%残部がテトラヒドロフラン可溶分からなることを特徴としており、次に挙げる共重合体を含むものである。

すなわち塩化ビニルと共重合しうる単量体としては、脂肪酸ビニルエステル、ビニリデンハライド、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、アルキル

-8-

化アルミニウム、水酸化マグネシウム等挙げることができ、必要に応じて使用でき、使用量が限定されるものではない。

顔料としては、カラーカーボンブラック、クロムイエロー、酸化チタン、フタロシアニングリーン等を挙げることができ、目的に応じて使用できる。

加工助剤としては、低分子量ポリエチレン、高級脂肪酸エステル等、通常塩化ビニル系樹脂に使用されるものが用いられる。

本発明に使用される塩化ビニル系樹脂組成物は、従来の塩化ビニル系樹脂と同じ工程により、造粒成形が可能である。すなわちスーパーミキサー、ブレンダー等の混合機により、可塑剤、安定剤等と混合され、パンバリーミキサー、ミキシングロール、押出機等により混練造粒される。造粒されたペレットは一般の軟質塩化ビニル系樹脂と同じように射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形、カレンダー成形等が可能であり、加工性は軟質塩化ビニル系樹脂と同じように良好であった。

-10-

-9-

また NBR を添加することにより、NBR 特有の耐油性を付与出来ることはいうまでもなく、ポリ塩化ビニル系樹脂特有の耐熱老化性もかねそなえた耐クリープ性、高価時の形状保持性、耐油性、耐熱老化性を満足することが出来る塩化ビニル系樹脂製パッキンであるということが出来る。

本発明の技術的内容を実施例により説明する。

#### 実施例 1

特開昭 54-80354 号に示された製造方法によってもとづいて作られたテトラヒドロフランに不溶なゲル分 50 重量部、可溶分の平均重合度が 1700 の塩化ビニル系樹脂 100 重量部に 2-エチルヘキシルンタレート 100 重量部、三塩基性硫酸鉛 5 重量部、ステアリン酸 1 重量部よりなる組成物に、MEK に不溶なゲル分 70 重量部、残部が MEK に可溶な NBR（アクリルニトリル含量 35 重量部）を添加し混合物をロール温度 180℃でロール混練しペレットとした。このペレットを押出機により、厚み 1mm 幅 10mm の成形品を押出し、パッキンを作成して加工性の確認を行なっ

た。またこのパッキンを熱融着させて内側 80mm □ 外側 100mm □ の角型のパッキンを作成し、内側 80mm □、外側 100mm □ の鉄パイプのパッキンとして使用した。パッキンをセットした状態で 180℃で 1 時間鉄パイプをオープン中で処理後、常温の状態に戻し、鉄パイプに水圧 1kg/cm<sup>2</sup> の流水を流し水漏れの確認を行なった。またこのペレットよりプレスシートを作成し圧縮永久歪（JIS-K-6301）を測定した。また本発明の効果と比較するため、MEK に不溶なゲル分が 0.2 重量部残部が MEK に可溶な NBR（アクリルニトリル含量 35 重量部）を添加し同様にパッキンを作成し評価を行なった。

-11-

-12-

第 1 表

実験番号	N B R		圧縮永久歪 (%)	押出加工性	水漏れの有無
	ゲル分 (重量部)	添加量 (重量部)			
1 (比較例)		0	48	良好	水漏れはないがパッキン部分にしめり
2 ( )	70.0	3	44	"	"
3 (実施例)	"	12	41	"	水漏れもなくパッキン部分にしめりなし
4 ( )	"	60	33	"	"
5 ( )	"	200	26	"	"
6 ( )	"	400	26	やや不良	"
7 (比較例)	0.2	50	51	良好	水漏れはないがパッキン部はしめり
8 ( )	"	400	58	不良	—

註 1) — は測定不能

この結果より明らかなように MEK に不溶なゲル分を 0.2 重量部しか含まない NBR を使用したパッキンは圧縮永久歪、止水効果の改良は見られなかったが、MEK に不溶なゲル分を 70 重量部を含む NBR を 10 ~ 400 重量部使用したパ

-13-

ッキンは、良好な圧縮永久歪、加工性、止水性を示し特に 50 ~ 200 重量部の範囲で良好であった。

#### 実施例 2

実施例 1、実験番号 5 において可塑剤の種類を第 2 表のようにかえて実施例 1 と同じ方法で評価した。

尚可塑剤の添加部数については、100 重量部とした。第 2 表から明らかなように、可塑剤の種類をかえても圧縮永久歪や加工性及び止水性が良好である事がわかる。

-14-

表 2 組

実験番号	可 塑 剤		圧縮永 久 歪 (%)	押 出 加工性	水漏れ の有無
	種 類	添加量 (重量部)			
9	2-エチルヘキシルフタレート	100	27	良好	水漏れ ナシ
10	2-エチルヘキシル トリメリケート	・	28	・	・
11	ジオクチルアジベート	・	26	・	・
12	トリクレゾルフオスフェート	・	27	・	・
13	ジオクチルセバケート	・	27	・	・

出願人 住友ベークライト株式会社